

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003882064 WPI Acc No: 84-027603/05

XRAM Acc No: C84-011960

XRPX Acc No: N84-020711

High purity doped silica glass prepn. by spraying fine oxide powder
mixt. of glass compsn. and acidic hot gas, sintering and heating (J5
10.11.77)

Index Terms: HIGH PURE DOPE SILICA GLASS PREPARATION SPRAY FINE OXIDE
POWDER MIXTURE GLASS COMPOSITION ACIDIC HOT GAS SINTER HEAT

Patent Assignee: (NITE) NIPPON TELEG & TELEPH

Number of Patents: 002

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 84000455	B	840106	8405 (Basic)
JP 52134446	A	771110	8405

Reference 2

Priority Data (CC No Date): JP 7650932 (760506)

Abstract (Basic): Prepn. of doped silica glass comprises (1) spraying a
fine oxide powder mixture (I) of glass components compsn. or a compsn.
forming (I) by reaction with an acidic hot gas, around a cylindrical
heating element (II) together with an acidic hot gas; (2) sintering the
fine powder adhering thereto; and (3) simultaneously heating it by
means of (II) so as to form glass.

The process is useful for preparing high purity doped silica glass
with a controlled refractive index. The doped silica glass is used for
optical glass fibre. (J52134446-A) (3pp Dwg.No.0/3)

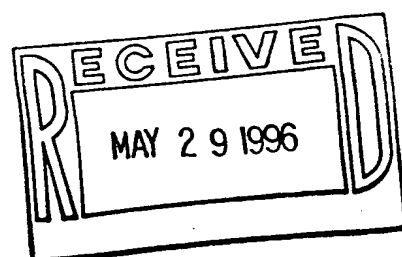
File Segment: GPI

Derwent Class: L01: P81:

Int Pat Class: C03B-020/00; C03B-037/00; G02B-005/14

Manual Codes (GPI/A-N): L01-F03; L01-G

Holida is used



[Ref. 2]

[7]

1. A process for producing a doped silica glass, comprising the steps of:

1) depositing fine mixed oxide particles, which have a glass constituent composition, around a rod-like heating element, or

blowing a vapor, which has a constituent composition capable of reacting with an oxidizing high-temperature gas and thereby forming mixed oxide particles having a glass constituent composition, and the oxidizing high-temperature gas to positions around the rod-like heating element, fine reaction product particles being thereby deposited around the rod-like heating element,

ii) sintering the deposited fine particles, and

iii) simultaneously vitrifying the deposited fine particles by heating with the heating element, which is located on the side inward from the deposited fine particles.

2. A process as defined in Claim 1 wherein the vapor, which has the constituent composition capable of reacting with the oxidizing high-temperature gas and thereby forming the mixed oxide particles, is a mixed gas of metal halides.

3. A process as defined in Claim 1 or 2 wherein the vapor, which has the constituent composition capable of reacting with the oxidizing high-temperature gas and thereby forming the mixed oxide particles, is a mixed gas of silicon

tetrachloride and germanium tetrachloride.

[8]

This invention relates to a process for producing a doped silica glass, which has a high purity and a controlled refractive index and is used for optical glass fibers, or the like.

[9]

As described in Japanese Unexamined Patent Publication No. 49(1974)-99709, a doped silica glass has heretofore been produced by using halides, such as silicon tetrachloride and germanium tetrachloride, as the starting materials. The halides are oxidized in a oxidizing high-temperature gas, and the resulting oxides are sintered. The sintered material is then shaped and heated again for the fusing and vitrification. In such cases, the shaped material must be heated again. Therefore, the conventional technique has the drawbacks in that the process must be divided into two steps and cannot be kept simple, and in that the doped silica glass suffers from contamination during the period between the two divided steps and light loss becomes large.

In a different method for synthesizing a doped silica, vitrification is directly carried out by using vapor constituents capable being converted into oxides, and a glass mass is thereby obtained. In such cases, the process can be kept simple, and a required purity can be easily

kept. However, a temperature as high as at least approximately 1,500°C is required for the vitrification. Therefore, this method has the drawbacks in that the vapor pressures of the oxides serving as the glass composition increase, and appropriate doping cannot be effected.

The present invention is characterized by carrying out the sintering and the vitrification of fine mixed oxide particles by a single step in a process for producing a doped silica glass, which eliminates the aforesaid drawbacks and in which the glass purity can be kept high and the distribution of concentrations of dopants of desired metal oxides can be controlled by simple and easy steps. The object of the present invention is to obtain easily a doped silica glass, which has a controlled refractive index and a small light loss.

In the present invention, the fine mixed oxide particles having a desired glass constituent composition are deposited around the rod-like heating element, while the heating element is being heated. In particular, the fine mixed oxide particles having the glass constituent composition, which are formed by the reaction of a gas mixture having a constituent composition, that is capable of reacting with the oxidizing high-temperature gas and thereby forming the fine mixed oxide particles having the desired glass constituent composition, and the oxidizing high-temperature gas, are deposited around the rod-like heating element. By the heating with the rod-like heating element, vitrification is effected starting with the region of the

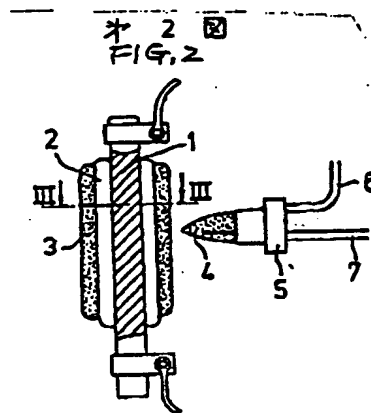
deposited fine particles, which is located in the vicinity of the rod-like heating element. With this process, the glass constituents can be sintered at a comparatively low temperature. Therefore, vaporization can be prevented, and the vitrification can be effected by the heating and fusing successively from the internal region toward the external region. Accordingly, the vitrification can be carried out without any loss of the constituents.

[10]

Figures 2 and 3 are partially cross-sectional side views, which serve as an aid in explaining the process in accordance with the present invention. As illustrated in Figures 2 and 3, a 6mm-thick, 500mm-long carbon rod 1 is rotated at a speed of 30 revolutions per minute and is heated by the application of an electric current. In this state, a raw material gas, which has an $\text{SiCl}_4:\text{GeCl}_4$ ratio having been adjusted such that the weight ratio of SiO_2 to GeO_2 may become equal to 85%:15% and which is fed through a raw material conveying pipe 6, and an oxidizing high-temperature gas, which is fed through a pipe 7, are mixed together in a nozzle 5. A flame 4 is thus blown against the carbon rod 1.

In this manner, an $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ sintered layer 3 is formed around the carbon rod 1. At the time at which the thickness of the sintered layer 3 becomes equal to approximately 10mm, the value of the electric current applied to the middle carbon rod 1 is increased, and the

temperature is thereby increased to and kept at approximately $1,600^{\circ}\text{C}$. The formation of a vitrified layer 2 is thus effected little by little starting with the internal region. At this time, the deposition of the sintered layer on the outer side is continued. Figures 2 and 3 show this state. The formation of the vitrified layer 2 is continued by adjusting such that the thickness of the sintered layer 3 around the vitrified layer 2 may always be equal to approximately 10mm. However, in the final step, the vitrification is carried out up to the lowest layer. In this manner, a germanium-doped silica glass having a length of 350mm and an outer diameter of 40mm was obtained. Thereafter, the middle carbon rod was pulled out. A glass material, which took on the form of a solid tube and was uniformly doped with GeO_2 , was obtained by a fusing processing.



⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-455

⑤ Int.Cl.³
C 03 B 37/00
20/00
G 02 B 5/14

識別記号

庁内整理番号
6602-4G
7344-4G
L-7370-2H

⑭ 公告 昭和59年(1984)1月6日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑭ ドーブトシリカガラスの製造方法

⑮ 特 願 昭51-50932
⑯ 出 願 昭51(1976)5月6日
⑰ 公 開 昭52-13446
⑱ 昭52(1977)11月10日

⑲ 発 明 者 宮下 忠

茨城県那珂郡東海村大字白方字白
根 162 番地 日本電信電話公社茨
城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 伊沢 達夫

茨城県那珂郡東海村大字白方字白
根 162 番地 日本電信電話公社茨
城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 塙 文明

茨城県那珂郡東海村大字白方字白
根 162 番地 日本電信電話公社茨
城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話公社
東京都千代田区内幸町1丁目1番
6号

㉑ 代 理 人 弁理士 中村 純之助

㉒ 参考文献

特 開 昭51-83539 (J P, A)

㉓ 特許請求の範囲

1 棒状の発熱体の周囲にガラス成分組成の混合酸化物微粉末または酸化性高温ガスと反応してガラス成分組成の混合酸化物微粉末を生成するような成分組成の蒸気体を酸化性高温ガスと共に吹き付けて反応生成微粉末を付着し、焼結を行ない同時に内部の発熱体による加熱によりガラス化させることを特徴とするドーブトシリカガラスの製造方法。

2 該酸化性高温ガスと反応して混合酸化物微粉末を生成するような成分組成の蒸気体は金属のハロゲン化物の混合物気体である特許請求の範囲第

1項記載のドーブトシリカガラスの製造方法。

3 該酸化性高温ガスと反応して混合酸化物微粉末を生成するような成分組成の蒸気体は四塩化けい素と四塩化ゲルマニウムとの混合気体である特許請求の範囲第1項および第2項記載のドーブトシリカガラスの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は光ガラスファイバなどに使用される純度の高い屈折率の制御されたドーブトシリカガラスの製造法に関するものである。

シリカを主成分とし、少量の他の金属酸化物を含有するドーブトシリカガラスは、光損失が小さいことおよび屈折率の制御性が良いことにより、光伝送ガラスファイバ用材料として有望視されている。

従来、ドーブトシリカガラスは、特開昭49-99709号に示されているように、4塩化シリコンや4塩化ゲルマニウムなどのハロゲン化物を出発原料として、これらを酸化性高温ガス中にて酸化物とし、焼結を行ない、これを成形し、再度加熱して熔融ガラス化を行なうことによつて製造されることが知られている。この場合には成形したものを再度加熱しなければならないため、工程が2つに分かれ複雑になること、および、その間に汚染を受け光損失が増大する欠点がある。

他のドーブトシリカの合成法として同様に、酸化物に変換可能な蒸気体成分を用いて直接にガラス化を行ないガラス塊を得る方法がある。この場合には工程が単純であり純度の維持も容易である。しかし、ガラス化には、約1500℃以上の高温が必要であり、このためガラス組成としての酸化物の蒸気圧が上昇し、適切なドーピングが行なわれ難い欠点を有している。

本発明はこれらの欠点を除去し、単純にして容易な工程により、ガラスを高純度に保ち、所望の金属酸化物のドーパント濃度分布を容易に制御できるためのドーブトシリカガラスの製造方法にお

いて混合酸化物微粉末の焼結とガラス化を単一の工程で行なうことを特徴としたもので、その目的は屈折率の制御された、光損失の小さいドーブトシリカガラスを容易に得ることにある。

本発明においては、棒状の発熱体を加熱しながらその周囲に所望のガラス成分組成の混合酸化物微粉末、特に酸化性高温ガスと反応して所望のガラス成分組成の混合酸化物微粉末を生成するような成分組成の気体混合物と酸化性高温ガスとの反応により生成されたガラス成分組成の混合酸化物微粉末を付着させ、棒状発熱体の加熱によりその近接部分からガラス化を行なうもので、このような方法によれば、ガラス成分は比較的低温で焼結させることができるので、気化が防止でき、同時に内部から逐次加熱熔融によりガラス化ができるので、成分の欠損がなくガラス化を進めることができるものである。

通常、ドーブトシリカガラスはそのドーパントの種類によつて種々のものがあるが、ゲルマニアを15重量パーセントドーブしたシリカガラスを例にとつて、その製造上困難な点を挙げれば次の通りである。

第1図にはゲルマニア(GeO_2)と酸化ほう素(B_2O_3)の高温における蒸気圧曲線である(サムソノフ編、酸化物便覧参照)。この図から分るように GeO_2 は約1150℃以上で相当の気化が生じる。すなわちこの温度以上に GeO_2 を保つと実質的な欠損が生じる。したがつて酸化ゲルマニウムの生成および出発部材への付着は約1150℃以下で行なわなければならない。

一方、上記した85% SiO_2 -15% GeO_2 のガラス化は約1400℃以上で起こることが知られている。

このような組成成分の性質がガラス化に対して苛酷条件となることに対して、簡単容易に、制御された所望の組成のドーブトシリカガラスを得るための本発明方法を、以下に、実施例により具体的に詳細に説明する。

第2図および第3図は、本発明製造方法を説明するための工程における一部断面側面図である。図面に示すような、太さ6mm、長さ500mmの炭素棒1を毎分30回で回転させ、通電して発熱させる。この状態で炭素棒1にノズル5を用い、原料輸送管6により SiO_2 と GeO_2 の重量比が85

%/15%になるように $\text{SiCl}_4/\text{GeCl}_4$ 比を調整した原料ガスと管7によつて送り込まれる酸化性高温ガスを混合してフレーム4を吹き付ける。

このようにして炭素棒1の周囲に SiO_2 - GeO_2 の焼結層3が形成される。焼結層3の厚さが約10mmになった時点で中心の炭素棒1に流す電流を増加し、昇温を行ない約1600℃に保つ。そして内部より徐々にガラス化層2の形成を進める。この時当然その周囲には焼結層が堆積され続ける。第2図および第3図はこの状態におけるものである。そして周囲の焼結層3は常に約10mmの厚みを有するように調節してガラス化層2の生成を進行させる。ただし最終段には最下層までガラス化を行なう。このようにして長さ350mm外径40mmのゲルマニアドーブトシリカガラスを得た。その後中心の炭素棒を引き抜き熔融加工により充実の管状に均一に GeO_2 がドーブされたガラス体が得られた。

この工程で特に注意した点は、焼結体の外径が増大するにつれて熱容量の変化によりガラス化に必要な熱量が増加し、通電量を徐々に増し、適切なガラス化を行なつた点である。

また、本法によつてドーパントの欠損が防止できたのは GeO_2 単体では第1図に示したような蒸気圧曲線を示すが SiO_2 との混合微粉末焼結体を形成することにより蒸気圧が極端に低下したためであると思われる。

上述した例では均一に GeO_2 がドーブされたガラスについてのものであるが原料輸送量をコントロールすることにより径方向にドーパント濃度分布傾斜を有するもの、およびドーパントとしても GeO_2 以外に B_2O_3 なども同様の手法により製造できることは明白である。

また中心の炭素棒の代わりに炭化けい素などでもよくまた昇温方法としては上記の抵抗加熱以外に高周波誘導加熱法も使用できるものである。

以上の説明で明白のように本発明においては混合酸化物微粉末生成、焼結、ガラス化の工程を連続したことによりドーブトシリカガラス製造の工程が簡略化され、工程中の汚染が防止され高純度の維持が可能となりまた、ドーパントの気化による欠損が防止されドーパント分布の制御すなわち屈折率分布の制御が容易になつた。

このような高純度で光損失のすくない屈折率の

制御されたガラスは、伝送損失の低い、信号伝送容量の大きな光伝送用のガラスファイバの材料として極めて有用である。

図面の簡単な説明

第1図は GeO_2 と B_2O_3 の蒸気圧-温度曲線を示すグラフである。第2図は本発明の実施例におけ

る製造工程中の工程品の要部の断面を示す側面図第3図は第2図の線Ⅲ-Ⅲによる断面図である。

1……炭素棒、2……ガラス化層、3……焼結層、4……フレイム、5……ノズル、6……原料輸送管、7……ガス管。

図 1

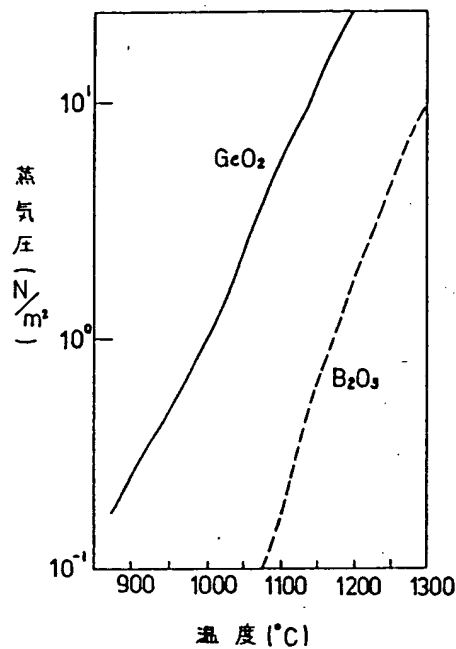


図 2

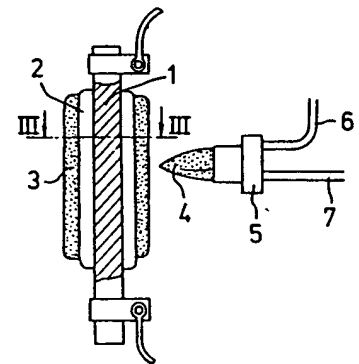


図 3

